

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-217150
(43)Date of publication of application : 07.12.1984

BG

(51)Int.Cl. G01N 27/46

(21)Application number : 58-091440
(22)Date of filing : 26.05.1983

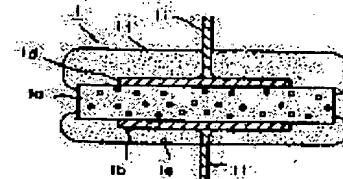
(71)Applicant : TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC
(72)Inventor : KONDO HARUYOSHI
TAKAHASHI HIDEAKI
SAJI KEIICHI
TAKEUCHI TAKASHI
HAYAKAWA KIYOHARU

(54) DETECTION CIRCUIT FOR POLAROGRAPHY TYPE SENSOR

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a detection circuit employing AC by calculating an impedance or an admittance to be converted into the concentration of a gas to be measured from a voltage across sensor terminals when an alternating current of a fixed frequency is applied to a polarography type sensor and a current flowing through the sensor.

CONSTITUTION: A polarography type sensor 1 is provided with a positive electrode 1b on a plate or one surface of a cylinder 1a made of an oxygen ion conductor and a negative electrode 1d on the other surface facing it. The negative electrode 1d is covered with a porous layer 1f, which controls the flow rate of oxygen flowing into the negative electrode 1d. The positive electrode 1b is covered with a porous protective layer 1e. An impedance measuring device 5 is connected to the sensor 1 and a converter 11 is connected thereto to convert the measured impedance value into the amount of current corresponding to object to be measured. In the sensor 1, an alternating current of 5Hz, for example, is applied to the electrodes 1b and 1d from a measured section 5 and measured. The converter 11 converts the current thus measured into the concentration of oxygen to be outputted. This eliminates decomposition of the solid electrolyte eventually causing aging of characteristics thereby enabling a measurement without requiring substantial time.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑰ 公開特許公報 (A)

昭59—217150

⑯ Int. Cl.³
G 01 N 27/46

識別記号

庁内整理番号
A 7363—2G

⑯ 公開 昭和59年(1984)12月7日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑯ ポーラログラフィー式センサの検出回路

⑰ 特 願 昭58—91440

⑰ 出 願 昭58(1983)5月26日

⑰ 発明者 近藤春義
豊田市和会町西郷77番地

⑰ 発明者 高橋英昭
愛知県愛知郡日進町南ヶ丘1丁
目23番地の2

⑰ 発明者 佐治啓市
愛知県愛知郡長久手町大字長湫

字喜婦嶺67—5

武内隆

愛知県愛知郡日進町大字岩藤新
田字一ノ廻間926—232

⑰ 発明者 早川清春

大府市共和町奥谷1丁目3番地
株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫
字横道41番地の1

⑰ 代理人 弁理士 星野恒司 外1名

明細書

1. 発明の名称

ポーラログラフィー式センサの検出回路

2. 特許請求の範囲

(1) ポーラログラフィー式センサに一定周波数の交流を印加するための交流源と、

前記交流を印加したときの前記ポーラログラフィー式センサの端子間の交流電圧を検出する交流電圧検出手段と、

前記交流を印加したときの前記ポーラログラフィー式センサに流れる交流電流を検出する交流電流検出手段と、

前記検出した交流電流と交流電圧とからインピーダンスまたはアドミタンスを算出する演算部と、
その演算部の出力を対応する被測定対象ガスの濃度に変換する変換部と
を備えたことを特徴とするポーラログラフィー式センサの検出回路。

(2) 前記演算部は前記インピーダンスまたはアドミタンスの実数部または虚数部のみを算出して

出力するものであることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の検出回路。

(3) 前記交流電圧検出手段および前記交流電流検出手段の出力が直流のアナログ信号であり、前記演算部がアナログ演算器であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の検出回路。

(4) 前記交流電圧検出手段および前記交流電流検出手段の出力がデジタル信号であり、前記演算部がデジタル演算器であることを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の検出回路。

(5) 前記交流電圧検出手段は、センサに印加される交流電圧の振幅を直流電圧値に変換する交流電圧対直流電圧変換器と、センサに印加される交流電圧の位相を検出する電圧分位相検出器とを有し、

前記交流電流検出手段はセンサに流れる電流の振幅を交流電圧値に変換する電流電圧変換器と、その電流電圧変換器の出力を直流電圧に変換する交流電圧対直流電圧変換器と、センサに流れる電流の位相を検出する電流分位相検出器とを有し、

前記演算部は、前記交流電圧対直流電圧変換器の出力と前記交流電圧対直流電圧変換器の出力との比を求める比演算器と、前記電圧分位相検出器の出力と前記電流分位相検出器の出力との間の位相差を検出する位相差検出器と、前記比演算器の出力と前記位相差検出器の出力とから複素インピーダンスを算出する複素インピーダンス演算器とを有することを特徴とする特許請求の範囲第(1)項記載の検出回路。

(6) 前記演算部が、前記複素インピーダンス演算器からの出力から抵抗力を算出する抵抗分演算器を有することを特徴とする特許請求の範囲第(6)項記載の検出回路。

3. 発明の詳細な説明

本発明はポーラログラフィー式センサの検出回路に関する。

ポーラログラフィー式センサの一例として限界電流式酸素センサがある。第1図(a)はその限界電流式酸素センサの構造の一例を示すものである。図において、1aは酸素イオン伝導体(固体電解質)から成る板あるいは円筒である。その材質としてはジルコニアに Y_2O_5 , Yb_2O_5 , Gd_2O_3 , MgO , CaO , Sc_2O_3 等を安定剤として固溶させたもの、あるいは Bi_2O_3 に Y_2O_5 , Er_2O_3 , WO_3 等を安定剤として固溶させたもの又は HfO_2 , ThO_2 等に CaO , MgO , Y_2O_5 , Yb_2O_5 等を安定剤として固溶させた緻密な焼結体である。1bは陽極であり、イオン伝導体の一面に設け、それと対向する他の面に陰極1dを設ける。陰陽両極はPt, Ag, Rh, Ir, Pd等もしくはこれ等の混合材からなる耐熱性の電子伝導体から成り、これ等の素材を用いれば酸素イオン伝導体と電極の界面抵抗を実用上は小さくすることが可能である。陰極1dは有孔函体としての多孔質層1fで被覆されている。この多孔質層1fは陰極1dへ流入する酸素流量を制限する機能を有する。また陽極1bが付着物等によって劣化するのを防止する目的で多孔質の保護層1eでその陽極1bは被覆されている。また、陰陽両極からはそれぞれリード線1iが出されている。

上記構成の限界電流式酸素センサの陰極に負の、陽極に正の電圧を印加するとともに該電子全体を被測定ガスに接触せしめたときの酸素濃度をパラメータとする電圧電流特性は第1図(b)に示すように限界電流特性を示す。

この限界電流式酸素センサ1の使用においては、第2図に示すように定電圧源2から電流検出部3を介して、第1図(b)の破線で示す電圧が印加され、そのときに流れる電流(限界電流)を電流検出部3により測定して対応する酸素濃度が検出されていた。

このようなポーラログラフィー式センサに直流電圧を印加して測定する従来の方式においては次のような問題点があった。

① 印加電圧が過大になると固体電解質(例えばジルコニア)が分解されて一部の酸素が取り去られるので、ジルコニウムが過剰になり、固体電解質の抵抗が増大してしまう。

② また、同上の場合に固体電解質と電極の界面が変質して、界面特性が経時変化する。

⑤ ポーラログラフィー式センサの固体電界質と電極の界面には静電容量が存在し、かつその値

が大きいから直流の一定電圧を急に印加した場合

に、電流が最終値に落ち付くまでに時間がかかり、

しかも、その時定数が比較的長いから測定に時間がかかる。

本発明はこれらの問題点を解消するため、電解質の分解等の恐れのない交流による検出回路を提供するものである。

交流を用いた場合には、従来の直流を用いる場合のように限界電流を得ることは困難である。従って従来はこの種センサは直流でしか動作しないと考えられていた。しかし、前記問題点を解決するため種々検討を重ねるうちに、交流を用いても作動させ得ること、その場合に前記問題点を解消し得ることを見出した。即ち比較的低周波の交流(正弦波、矩形波、三角波等)をセンサに印加して測定したポーラログラフィー式センサのインピーダンス(または抵抗、またはリアクタンス)やアドミタンス(またはコンダクタンス、またはサ

セプタンス)から酸素濃度等を求め得ることがわかつた。

この点を実験結果に基いて今少し詳細に説明すると、ポーラログラフィー式センサの交流に対する特性を調べるため、その一例としての限界電流式酸素センサについて特性を測定した。第3図はその結果を示すもので、酸素濃度をパラメータにして周波数を掃引したときの横軸を抵抗分、縦軸をリアクタンス分とした平面上での軌跡として示されている。なお、測定条件は、印加電圧0.1[V]、センサ温度700[℃]である。また、同図において曲線上の数字は周波数を示し、酸素濃度は窒素ガス中の濃度で1[%]、5.5[%]、6.0[%]の場合が示されている。

同第3図から明らかに酸素濃度により特性曲線が変化していることがわかる。とくに、5[Hz]～1[kHz]程度の比較的低い周波数において酸素濃度と抵抗またはリアクタンス、あるいは両者を総合してインピーダンスが対応して変化している。従って、抵抗分、リアクタンス分、インピ

ーダンス、あるいはこれらの逆数的なものであるコンダクタンス、サセプタンス、アドミタンス等を測定することにより酸素濃度を求めることができるのである。

本発明は上記の知見に基き、基本的には次のように構成される。即ち、本発明のポーラログラフィー式センサの検出回路は、ポーラログラフィー式センサに一定周波数の交流を印加するための交流源と、前記交流を印加したときの前記ポーラログラフィー式センサの端子間の交流電圧を検出する交流電圧検出手段と、前記交流を印加したときの前記ポーラログラフィー式センサに流れる交流電流を検出する交流電流検出手段と、前記検出した交流電圧の大きさと交流電流の大きさとの比を演算する演算手段と、その演算された比を対応する被測定対象ガス濃度に変換する変換手段とを備えている。

以下、本発明の実施例について説明する。

第5図は本発明の検出回路の概略を示すブロック図で、ポーラログラフィー式センサ1にインピ

ーダンス測定部5が接続され、その測定部5には測定したインピーダンス値を被測定対象(ここでは酸素濃度)に対応する電気量に変換する変換器11が接続されている。センサ1に測定部5から一定の周波数(5Hz)を印加してそのインピーダンスを測定したときの酸素濃度とインピーダンスとの関係は第4図のようになる。変換器11は第4図のような関係に従って測定したインピーダンス値を酸素濃度値に変換して出力する。インピーダンス測定部5としてはインピーダンスマータやインピーダンスアナライザ等の市販の測定器を用いることができる。このような市販の測定器を用いれば第5図の如き回路を容易に実施できる。しかしこれらの測定器は購入価格が高いという問題点を有する。

第6図は第5図におけるインピーダンス測定部5がインピーダンス計測部6と発振器7からなる例を示すもので、発振器部7からの交流電圧をインピーダンス計測部6を通じてポーラログラフィー式センサ1に供給し、インピーダンス計測部6

でインピーダンスを求め、変換器11で酸素濃度に変換して出力される。発振器7としては市販の通常の発振器や掃引発振器を用いることができる。掃引発振器を用いた場合には周波数掃引をしながらのインピーダンス測定を行なうのに便利である。

第7図は第6図におけるインピーダンス計測部6を交流電流検出部8、交流電圧検出部9およびおよび演算部10で構成した例を示すものである。発振器部7からの交流電圧を交流電流検出部8を通じてポーラログラフィー式センサ1に供給して、その交流電流検出部8で電流を検出するとともに、ポーラログラフィー式センサ1の両端の電圧を交流電圧検出部9で検出する。交流電圧検出部9の出力と交流電流検出部8の出力との比を演算部10で演算して交流インピーダンスを求める。変換器11の動作は第6図のものと同じである。

第8図は第7図の更に詳細な回路を示すものである。交流検出部8は抵抗Rと計測アンプ81の組み合わせにより構成している。交流電圧検出部9は計測アンプ91で構成され、演算部10は4

象現割算器 101 と真の実効値 DC コンバータ 102 により構成されている。変換器 11 は逆対数演算器 111 によって構成されている。これらの回路部品 81, 91, 101, 102, 111 等はいずれも市販品を用いることができ、しかもこれらは小型で安価であるので、検出回路全体を小型に組み立てることができるという特徴を有する。

第 9 図は第 6 図におけるインピーダンス計測部 6 を、センサ 1 に流れる交流電流を検出しその検出値を対応する交流電圧として出力する電流電圧変換器 12 と、その電流電圧変換器 12 の出力交流電圧を直流電圧に変換する交流電圧対直流電圧変換器 14 と、センサ 1 の両端の交流電圧を直流電圧に変換する交流電圧対直流電圧変換器 13 と、交流電圧対直流電圧変換器 13 と 14 の出力からインピーダンスを演算する演算器 15 によって構成した例である。交流電圧対直流電圧変換器 13 によって、センサ 1 に印加された交流電圧に対応する直流電圧が得られ、電流電圧変換器 12 と交流電圧対直流電圧変換器 14 によってセン

サ 1 に流れる交流電流に対応する直流電圧が得られ、両者の比を演算器 15 により演算してセンサ 1 のインピーダンスに対応した電圧を変換器 11 に出力する。変換器 11 の動作は第 6 図のものと同じである。

第 10 図は第 9 図の更に詳細な回路例を示すものである。電流電圧変換器 12 は第 8 図の交流電流検出部と同じ構成で、抵抗 R と計測アンプ 121 からなっている。交流電圧対直流電圧変換器 13, 14 は真の実効値 DC コンバータ 131, 141 が用いられ、演算器 15 には商演算器 151 が用いられている。これらの回路部品は市販のものをそのまま用いることができるこの回路では交流の電圧および電流を先ず直流に変換してからそれらの比を求めている。それ故、商演算器は 4 象現のものである必要はなく、一象現用のもので足りる。従って第 8 図の実施例の場合よりも更に安価に構成できるという特徴を有する。

第 11 図は第 9 図の更に他の具体的な回路例を示すもので、電流電圧変換器 12 の構成が第 10 図

の回路とは異なる。本例の電流電圧変換器 12 は仮想接地型の電流対電圧変換部 122 と反転増幅部 123 とからなっている。これらは共に演算増幅器で構成されている。この実施例の場合には電流電圧変換部 12 での電圧降下を無視できる程低くすることが可能なので、発振器 7 の出力をそのまま有効にセンサ 1 に印加できることと、計測アンプを用いなくてもよいので更に安価に構成できるという利点がある。

第 12 図は第 6 図におけるインピーダンス計測部 6 が、複素インピーダンスを計測するよう構成された例を示すもので、第 8 図の計測部 6 に、さらに電流分位相検出器 16、電圧分位相検出器 17、位相差検出器 18 および複素インピーダンス検出器 19 を追加し、またリアクタンス分演算器 21 を設けた構成を有している。電流分位相検出器 16 は、発振器 7 の出力と電流電圧変換器 12 の出力が入力され、発振器 7 の出力の位相を基準にして電流電圧変換器 12 の出力の位相を検出する。電圧分位相検出器 17 は、発振器 7 の電

圧とポーラログラフィー式センサ 1 の両端の電圧が入力され、発振器 7 からの電圧の位相を基準にしてポーラログラフィー式センサ 1 の両端の電圧の位相を検出する。位相差検出器 18 は電流位相検出器 16 および電圧位相検出器 17 の両出力の差を求めて位相差を検出する。複素インピーダンス検出器 19 は演算器 15 で求めたインピーダンスの絶対値と位相差検出器 18 で求めた位相差を合成して複素インピーダンスを得るものである。他の部分の動作は第 8 図の回路の動作とほぼ同じである。第 4 図(b)は酸素濃度の対数とリアクタンス分の関係を示すものである。第 12 図の実施例ではリアクタンス分演算器 21 により複素インピーダンスの内のリアクタンス分を求めることができるので、第 4 図(b)の如き対応関係を利用して酸素濃度を求めることができる。この場合には両軸共対数尺であって、直線的な関係が得られているから、羅乘変換器 112 を用いて出力を変換している。

第 13 図は第 12 図の回路における複素インピ

一ダンス演算器 19 と変換器 11 の間に抵抗分演算器 20 を挿入した構成を有し、抵抗分演算器 20 により抵抗分を求めて、変換器 11 へ供給する。第 4 図(c)は酸素濃度の対数と抵抗分の関係を示す。抵抗分演算器 20 で求めた抵抗分から第 4 図(c)の如き対応関係を利用して酸素濃度を求めることができる。この場合には抵抗分の対数ではなく、抵抗分の値に対して良好な直線的関係が得られているので変換器 11 の構成が容易になる。

なお、第 5 図ないし第 13 図においてポーラログラフィー式センサの部分は接地線も記したが、プロックで示した部分については接地線は省略してある。

また、各図面に示す実施例において、各プロックからの出力を電圧としてある部分について、電流として出力するよう構成してもよく、またそれぞれの数値を表わすデジタル信号として出力し演算部をデジタル演算を行なうよう構成してもよい。

また、インピーダンスによって求めるとしてい

る部分についてはその逆数であるアドミタンスとしてもよい。また抵抗から求めるとしている部分についてはその逆数であるコンダクタンスとしてもよい。また、リアクタンスから求めるとしている部分についてはその逆数であるセセプタンスとしてもよい。これらの変更を行なう場合に変換器 11 の変換特性をそれぞれ対応する酸素濃度値を出力できるよう特性に変更を行なうべきことはもちろんである。

以上に説明したように、本発明はポーラログラフィー式センサに交流を印加して検出を行うよう構成されているので、直流を印加する従来方式の問題点を解消することができる。即ち、ポーラログラフィー式センサの固体電解質が分解され特性が経時変化したり、測定に時間を要するということがない。

4. 図面の簡単な説明

第 1 図(a)はポーラログラフィー式センサの構造の一例を示す図、第 1 図(b)はそのセンサに直流を印加したときの酸素濃度をパラメータとする電流

の特性を示す図である。

第 2 図はポーラログラフィー式センサに直流を印加して酸素濃度を検出する従来の検出回路を示す図である。

第 3 図はポーラログラフィー式センサに交流を印加したときの特性の一例を示すものである。

第 4 図(a)はポーラログラフィー式センサに一定周波数(5 Hz)を印加して測定したセンサのインピーダンスと酸素濃度との関係を示す図、同図(b)は一定周波数(50 Hz)を印加して測定したリアクタンス分と酸素濃度との関係を示す図、同図(c)は一定周波数(100 Hz)を印加して測定した抵抗分と酸素濃度との関係を示す図である。

第 5 図～第 13 図はそれぞれ本発明の実施例を示す図である。

1 … ポーラログラフィー式センサ(限界電流式酸素センサ)、5 … インピーダンス測定部、6 … インピーダンス計測部、7 … 発振器、8 … 交流電流検出部、9 … 交流電圧検出部、10 … 演算部、11 … 変換器、12 … 電流電圧変換器、13 …

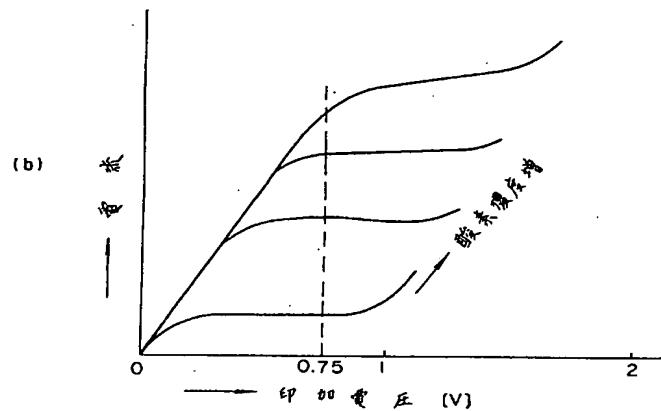
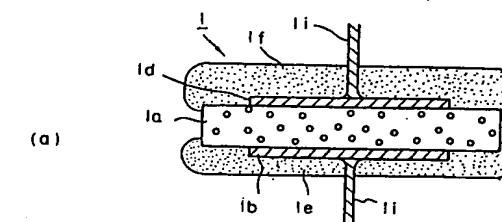
14 … 交流電圧対直流電圧変換器、15 … 演算器、16 … 電流分位相検出器、17 … 電圧分位相検出器、18 … 位相差検出器、19 … 複素インピーダンス検出器、20 … 抵抗分演算器、21 … リアクタンス分演算器。

特許出願人 株式会社豊田中央研究所

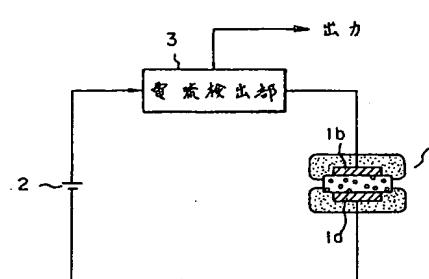
代理人 星野恒司
岩上昇



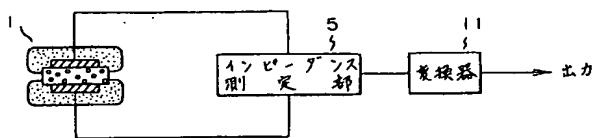
第 1 図



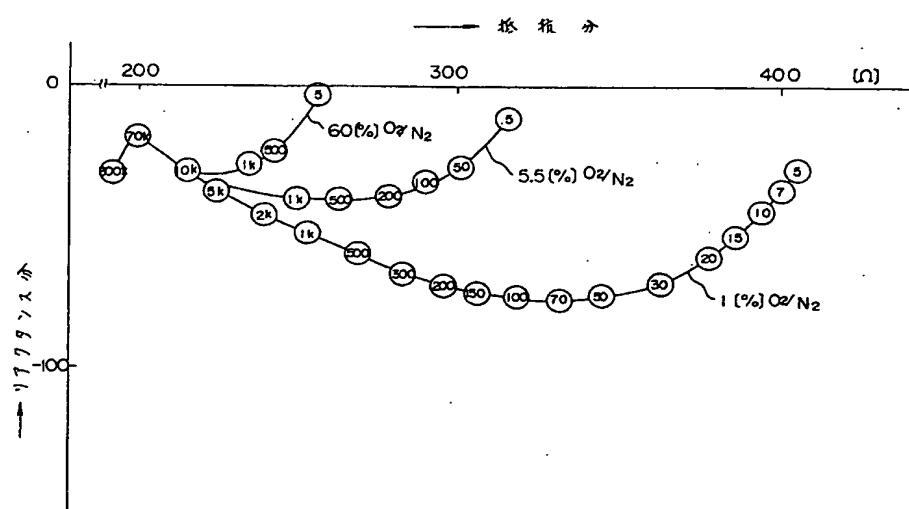
第 2 図



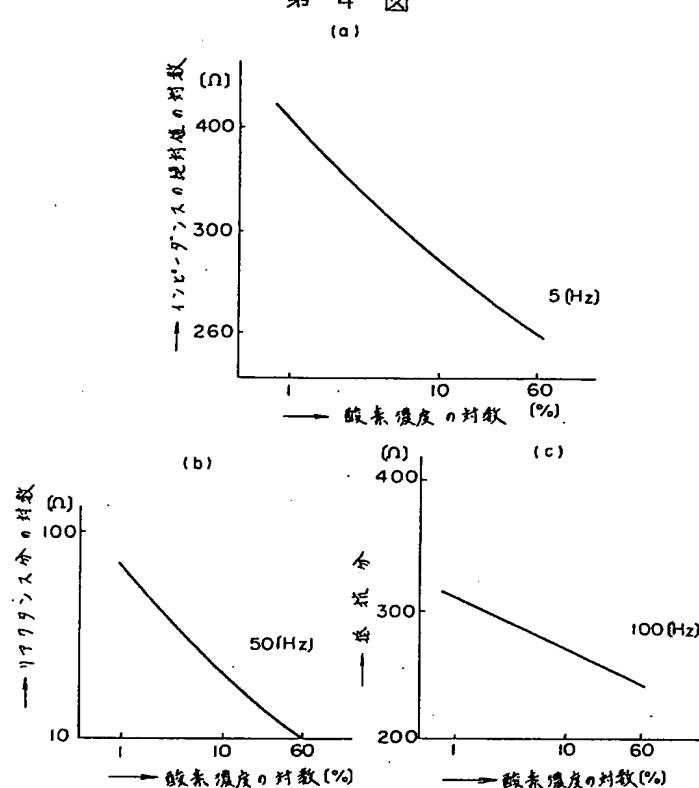
第 5 図



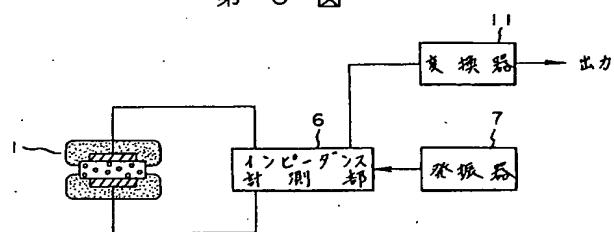
第 3 図



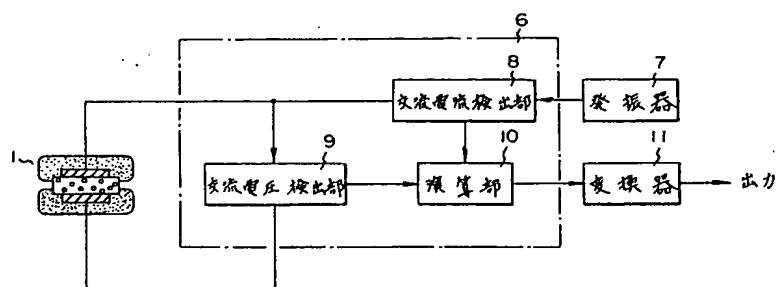
第4図



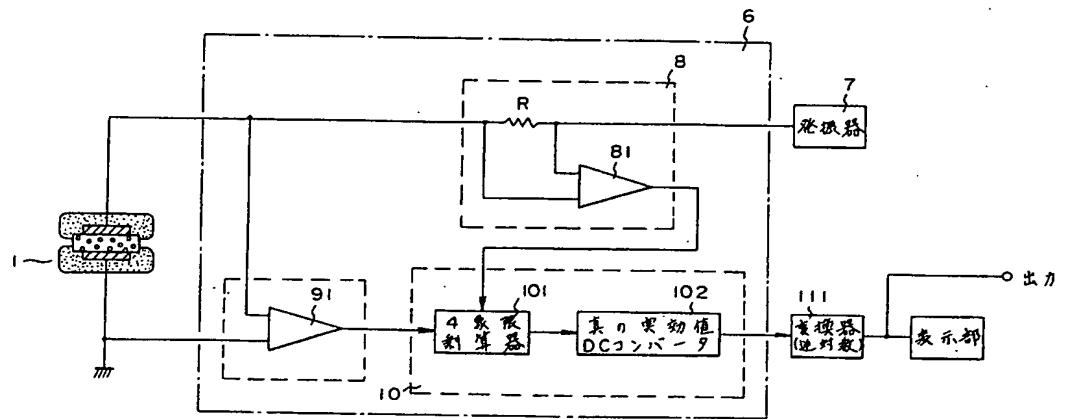
第6図



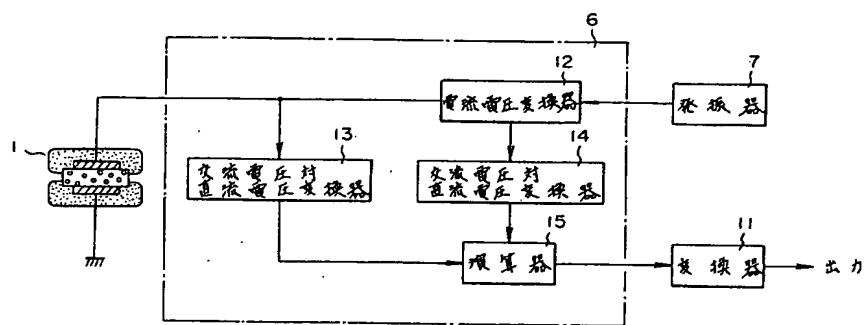
第7図



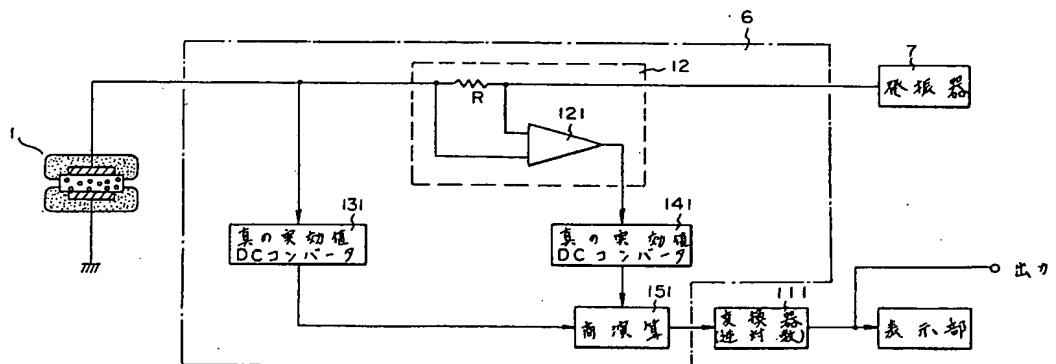
第 8 図



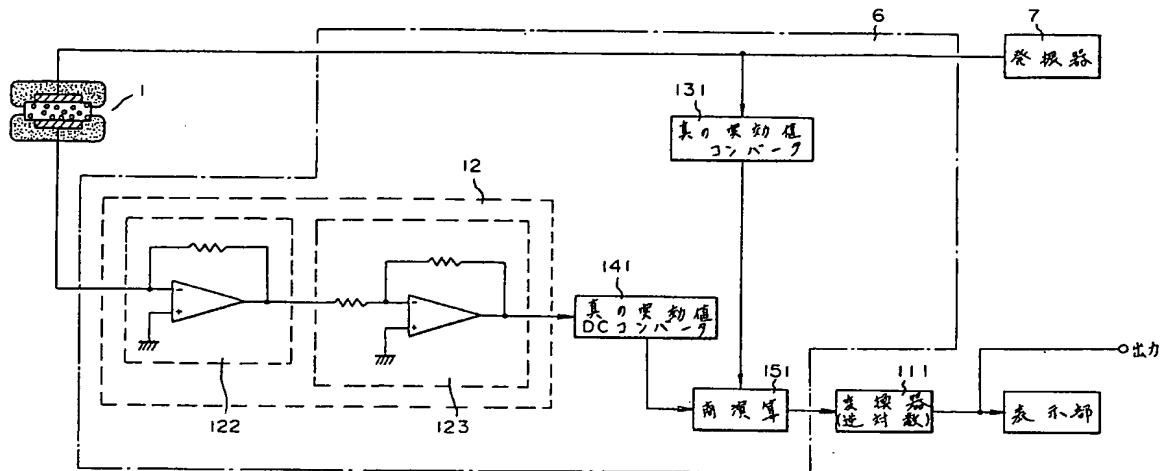
第 9 図



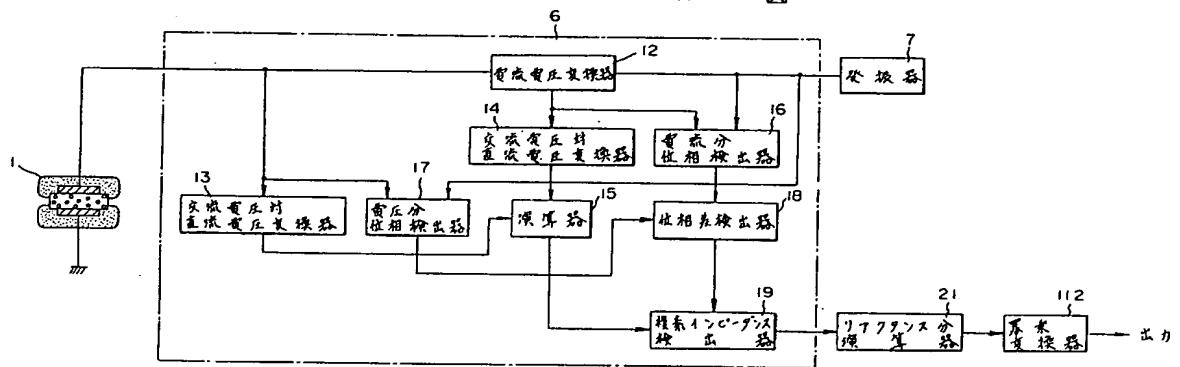
第 10 図



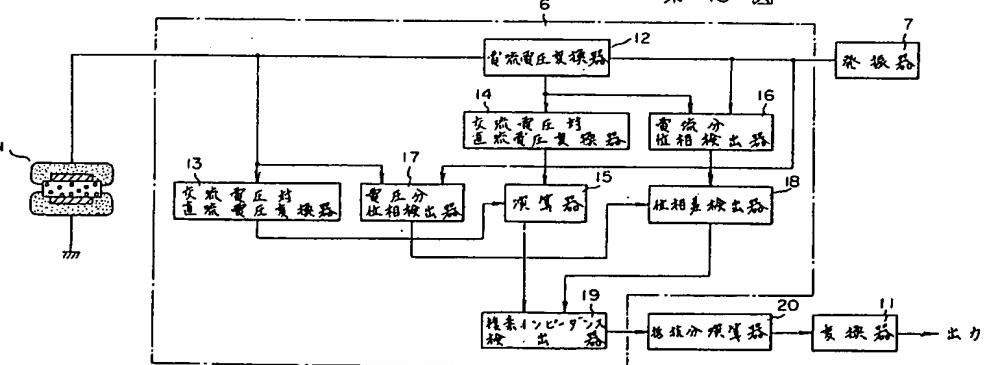
第 11 図



第 12 図



第 13 図



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.